

ОБЗОР ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

И. КОЛЬТГОФФ

PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 25, 305 (1971)

1. КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ

Для каждого химика, работающего в области электрохимии неводных сред, наиболее интересным параметром является коэффициент распределения ионов между различными растворителями. Понятие это не ново, оно введено известным датским химиком Нильсом Бьеррумом [1], однако прошло четверть века, прежде чем этот коэффициент был признан как важный показатель степени сольватации ионов в различных растворителях и прежде чем он позволил объяснить различие в кинетике некоторых реакций в ряде растворителей [2]. Терминология, применяемая в современной литературе для коэффициента распределения, различна: в английской и советской литературе он часто называется эффектом среды, коэффициентом активности среды (растворителя) или вырожденным коэффициентом активности; во французской литературе более принято название «коэффициент сольватации» («coefficient de solvation») или «коэффициент переноса» («coefficient de transfert»). Кроме того, применяются и различные символы: в английской литературе γ_i^s [2] (0 — стандартный растворитель, s — исследуемый растворитель, i — ион) или m_i [3] и во французской литературе Γ_i^s [4, 5]*.

Поскольку ЮПАК рекомендует для обозначений коэффициента распределения ионов, являющегося равновесной константой, символ K_B^z , в данной работе будет использован символ K_{s2}^{s1} Ион.

Бьеррум в своей оригинальной работе [1] измерил коэффициент распределения ионов между водой и этанолом, считая при этом, что диффузионным потенциалом можно пренебречь. Почти 30 лет спустя он опубликовал теоретическую работу [6], в которой отмечал, что, поскольку нельзя определить контактную разность потенциалов, невозможно также точно определить коэффициенты распределения отдельных ионов. Для оценки значений коэффициентов распределения ионов было развито несколько термодинамических предположений [7, 8].

Спустя 20 лет после публикации работы Бьеррума Плесков [9] предложил рассчитывать стандартные потенциалы для

* См. также примечание переводчика на стр. 305.

всех растворителей относительно потенциала слабо поляризуемого и имеющего большой радиус иона рубидия. Штрелов [10—11] предположил наличие небольших отклонений от постоянства E_{H^+} для четырех растворителей. Основным его вклад — предположение о том, что стандартные потенциалы систем ферроцен — феррицин (бициклопентадиенилжелезо) и кобальтоцен — кобальтицин (бициклопентадиенилкобальт) практически постоянны в различных растворителях благодаря большим радиусам ионов и тому факту, что в этих ионах заряд расположен между двумя слоями, как в сэндвиче. Это предположение много раз использовалось на протяжении последних лет. Кроме того Штрелов [10, 11] впервые предложил, что с помощью функции кислотности Гаммета можно получить довольно хорошую приближенную оценку коэффициента активности среды. Однако в более поздней работе [12] предположение о том, что свободная энтальпия переноса для индикатора основности Гаммета равна свободной энтальпии для сопряженного индикатора кислотности IH^+ , отвергается. Вполне справедливо утверждение, что присоединенный к молекуле индикатора протон располагается на периферии IH^+ , и поэтому специфические эффекты сольватации существенно различаются в разных растворителях. Следовательно, такой подход является довольно грубым приближением, возможно, за исключением растворителей с высокими диэлектрическими постоянными. Ниже дается пример большого различия коэффициента распределения протона между водой и диметилсульфоксидом, выведенного из функции кислотности Гаммета и постоянства потенциала системы ферроцен-феррицин. В табл. 8 приведен другой пример сильной гидратации кислотной формы индикатора Гаммета при введении небольших количеств воды в ацетонитрил (АН), показывающий, что сольватация индикаторного катиона происходит значительно сильнее в воде, чем в ацетонитриле.

Другой способ определения коэффициентов распределения ионов основан на обоснованности модификации уравнения Борна. В частности, этот метод был использован Коци и др. [13, 14] для получения коэффициентов распределения ионов щелочных металлов между водой, с одной стороны, и ацетонитрилом и сульфоланом — с другой. Основное допущение в этом случае состоит в том, что взаимодействие между ионами щелочных металлов и упомянутыми выше апротонными растворителями в водной среде имеет преимущественно электростатическую природу и что разница в энергии сольватации пар этих ионов в апротонных растворителях может быть отнесена к разнице в энергии в воде с соответствующей эмпирической поправкой на кристаллографические ионные радиусы в уравнении Борна. Альфенар

и де Линьи [15] принимали также во внимание вклад неэлектрической части (в случае ионов щелочных металлов со структурой благородного газа). Измайлов [16] предложил модель, в которой энергия сольватации бесконечно большого иона равна нулю. Критическое обсуждение упомянутых выше предположений можно найти в работах Поповича [8] и Бейтса [3]. Совершенно иной, теоретически обоснованный подход был сделан Парсонсом и сотр. [17], которые измеряли разность поверхностных потенциалов между растворителями и отсюда получали ΔG . Этот метод сопряжен с экспериментальными трудностями. Наконец, в другом методе, получившем широкое распространение, используется «электролит сравнения», составленный из двух больших симметричных ионов с близкими размерами и похожей структурой. Грюнвальд и сотр. [18], впервые предложившие этот метод, рекомендуют в качестве «электролита сравнения» тетрафенилборат тетрафенилфосфония ($\text{Ph}_4\text{PPh}_4\text{B}$). Впоследствии Попович [19] предложил тетрафенилборат триэтиламин-*n*-бутиламмония (TABPh_4B), а Паркер и сотр. [20] значительную часть своих работ проводили с применением тетрафенилбората тетрафениларсония ($\text{Ph}_4\text{AsPh}_4\text{B}$). Учитывая неопределенность, вытекающую из различных предположений, не кажется удивительным то обстоятельство, что отсутствует и согласие между значениями коэффициентов распределения ионов, полученными

Таблица 1

ЗНАЧЕНИЯ $\lg K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{Ag}^+$ (В МОЛЯРНЫХ ЕДИНИЦАХ), ОСНОВАННЫЕ
НА РАЗЛИЧНЫХ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯХ

Метод	$\lg K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{Ag}^+$	Автор
$K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{Ph}_4\text{As}^+ = K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{Ph}_4\text{B}^-$	-5,5	Паркер [20]
$K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{Ph}_4\text{As}^+ = K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{Ph}_4\text{B}^-$	-4,1 (-4,2) ^а	Попович [7]
(а) E^0 (ферроцен—феррицин): E^0 (в АН) = 0,34	-6,7	Штрелов [10]
(б) E^0 (ферроцен—феррицин): E^0 (в АН) = E^0 (в H_2O) = 0,394	-5,8	Кольтгофф и Томас [21]
модификации уравнения Борна	-2,65 (-3,0) ^б	Коци [13, 14]
экстраполяции	-2,7	Измайлов [16]
поверхностного потенциала	-6,0	Парсонс и сотр. [17]

^а Из значений $\lg K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{Cl}^- = 7,4$ (моляльная шкала) и $(rK_{\text{AgCl}}^{\text{ПР}})_{\text{АН}} = 13,1$ или 12,9 (моляльная шкала). Вводилась поправка на γ (обычный коэффициент активности). ^б Из значения $\lg K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{Cl}^- = 5,6$ (рациональная и моляльная шкалы).

Таблица 2

 $\lg K_M^{H_2O} Ag^+ + \lg K_M^{H_2O} Cl^-$ (M — метанол) (в молярных долях)

Автор	$\lg K_M^{H_2O} Ag^+$	$\lg K_M^{H_2O} Cl^-$	Сумма
Плесков [9]	-0,3	3,7	3,4
Измайлов [16]	3,5	1,0	4,5
Попович [7] (TABPh ₄ B)	1,85	2,1	3,85
Паркер [20] (Ph ₄ AsPh ₄ B)	1,2	2,2	3,4
Альфенаар и де Линьи [15]	-1,45	5,69	4,2
Андревс и сотр. (метод Фикийса) [22]	-2,25	6,18	3,9

на основании различных допущений. В качестве примера в табл. 1 приведены значения коэффициента распределения иона серебра между водой и ацетонитрилом ($\lg K_{АН}^{H_2O} Ag^+$).

Конечно, если достоверно известно значение $K_{s_2}^{s_1}$ для одного иона, то значения $K_{s_2}^{s_1}$ для всех остальных ионов могут быть получены термодинамически обоснованными методами. Например для слаборастворимой соли АВ разность отрицательных логарифмов произведений растворимости (ПР) в двух растворителях равна

$$p(K_{s_2}^{s_1})_{ПР} = \lg K_{s_2}^{s_1} A^+ + \lg K_{s_2}^{s_1} B^-$$

при условии, что твердые частицы в растворителе не сольватуют. Тогда сумма правой части этого уравнения является термодинамической константой. Однако значения, приведенные разными авторами, не совпадают. Пример, основанный на данных обзора Поповича [8], представлен в табл. 2.

Необходим критический обзор опубликованных данных о произведениях растворимости и классическим стандартным потенциалам в различных растворителях.

Отношение коэффициентов распределения анионов или катионов можно определить точно. Рассмотрим произведения растворимости $K_{ПР}$ двух солей A_1B и A_2B в растворителях s_1 и s_2 . Можно записать

$$(\Delta p K_{s_2}^{s_1})_{ПР A_1B} - (\Delta p K_{s_2}^{s_1})_{ПР A_2B} = \frac{\lg K_{s_2}^{s_1} A_1^+}{\lg K_{s_2}^{s_1} A_2^+} \quad (1)$$

Аналогичное соотношение найдено для двух анионов B_1^- и B_2^- из значений $K_{ПР}$ солей AB_1 и AB_2 .

Интересно упомянуть здесь и некоторые неопубликованные данные (полученные совместно с Чантони-мл.) по зависимости

между константами диссоциации K_{HA}^d ряда замещенных бензойных кислот HA и некоторых фенолов, не содержащих внутримолекулярной водородной связи, в ацетонитриле (АН), диметилформамиде (ДМФ) и диметилсульфоксиде (ДМСО) [23].

Мы нашли, что $(\Delta p K_{\text{HA}}^d)^{\text{АН}}_{\text{ДМСО}}$, $(\Delta p K_{\text{HA}}^d)^{\text{АН}}_{\text{ДМФ}}$ и $(\Delta p K_{\text{HA}}^d)^{\text{ДМФ}}_{\text{ДМСО}}$ для определенных пар из этих трех апротонных растворителей имеют постоянные значения. Это значит, что

$$\lg \frac{K_{s_1}^{\text{A}^-} \text{A}_1}{K_{s_2}^{\text{A}^-} \text{A}_2} = \lg \frac{K_{s_1}^{\text{HA}_1}}{K_{s_2}^{\text{HA}_2}}, \quad (2)$$

где s_1 и s_2 относятся к определенной паре из трех упомянутых апротонных растворителей. Мы также определили (методами растворимости или экстракции) значения коэффициентов распределения $K_{\text{ДМФ}}^{\text{АН}}$ HA и коэффициента распределения иона A^- относительно коэффициента распределения незамещенного бензоат-иона. Это отношение коэффициентов распределения HA можно принять равным неэлектрическому вкладу коэффициентов распределения указанных ионов; АН и ДМФ — изоэлектрические растворители, поэтому целесообразно предположить, что электрический вклад равен нулю. Следовательно, можно сделать вывод, что для замещенных бензойных кислот справедливо следующее соотношение между АН и ДМФ (возможно, и для других изоэлектрических апротонных растворителей):

$$\lg K_{\text{ДМФ}}^{\text{АН}} \text{A}^- = \lg K_{\text{ДМФ}}^{\text{АН}} \text{HA}.$$

Найденные таким образом значения $K_{s_2}^{\text{A}^-}$ могут быть сопоставлены со значениями, полученными на основе других предположений. Если последнее соотношение верно, то можно определить также $\lg K_{\text{ДМФ}}^{\text{АН}} \text{H}^+$:

$$\lg K_{\text{ДМФ}}^{\text{АН}} \text{H}^+ = \Delta p K_{\text{HA}}^d.$$

Согласно нашим данным [23], для замещенных бензойных кислот $\lg K_{\text{ДМФ}}^{\text{АН}} \text{H}^+ = -8,3$, а для ацетонитрила и диметилсульфоксида $\lg K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{H}^+ = -9,6$. Используя приведенное в работе [24] значение $\lg K_{\text{ДМСО}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{H}^+$, равное $-5,8$ (это значение основано на предположении Штрелова о постоянстве потенциала системы ферроцен — феррицин), мы получили для $\lg K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{H}^+$ значение 3,8. Если допустить, что значение $\Delta p K_{\text{ВН}}^+$ индикатора Гаммета дает коэффициент распределения протона, то $\lg K_{\text{АН}}^{\text{H}_2\text{O}} \text{H}^+$ должен быть равен 5 [25]. Как было установлено ранее, разность между значениями $K_{\text{ВН}}^+$ для оснований (В) является плохим показателем для $\lg K_{s_2}^{\text{H}^+}$. В качестве иллюстрации в табл. 3 приведены

Таблица

ЗНАЧЕНИЯ $\Delta pK_{\text{ВН}^+}^d$ МОНОПРОТОНИРОВАННЫХ ОСНОВАНИЙ

Основание	$\Delta pK_{\text{АН}-\text{H}_2\text{O}}^d$	$\Delta pK_{\text{ДМСО}-\text{H}_2\text{O}}^d$	$\Delta pK_{\text{АН}-\text{ДМСО}}^d$
Тетрамethylгуанидин	9,7	-0,4	10,1
Этил(или <i>n</i> -бутил)амин	7,7	0,5	7,3
Аммиак	7,3	1,3	6,0
Диэтиламин	7,8	-0,5	8,3
Триэтиламин	7,8	-1,7	9,5
Анилин	6,0	-1,0	7,0
Пиридин	7,1	-1,8	8,9
Диметиламиноазобензол	6,8	-2,6	9,4
Индикатор Гаммета	5,0		
Наибольшие отклонения	9,7—5,0	От +1,3 до -2,6	10,1 — 6,0

значения $\Delta pK_{\text{ВН}^+}^d$ для большой группы оснований в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{АН}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{ДМСО}$ и $\text{АН}-\text{ДМСО}$.

Большие различия в значениях $\Delta pK_{\text{ВН}^+}^d$ для разных растворителей могут быть следствием большого различия и в степени сольватации ВН^+ и В . В то время как значение $(\Delta pK_{\text{НА}}^d)_{\text{АН}-\text{ДМСО}}$ для упомянутых кислот постоянно, значения $(\Delta pK_{\text{ВН}^+}^d)_{\text{АН}-\text{ДМСО}}$ сильно различаются. Таким образом, мы пришли к заключению, что в изоэлектрических апротонных растворителях (s_1 и s_2) значение $\Delta pK_{\text{НА}}^d$ является намного лучшей характеристикой для $K_{s_1}^{\text{H}^+}$, чем $K_{\text{ВН}^+}^d$.

ЗНАЧЕНИЯ $E_{1/2}$ В НЕКОТОРЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ион	H_2O	Сульфолан		Ацетонитрил			Мак-Макс и сотр.
		Коци и сотр. [14]	Кумар и сотр. [30]	Коци и сотр. [26]	Кумар и сотр. [30]	Гутман и сотр. а)	
K^+	0	0	0	0	0	0	0
Na^+	+0,02	+0,10	+0,11	+0,11		+0,09	+0,015
Li^+	-0,19	-0,01		-0,02		-0,02	-0,43 ^{б)}
Rb^+	+0,01	-0,01		-0,02			
Zn^{2+}	1,14		1,56	1,34	(1,18)	1,34	1,034
Cd^{2+}	1,56		1,88	1,70	(1,57)	1,70	1,40
Pb^{2+}	1,75		1,93		(1,51)		1,54
Ti^+	1,68			1,69		1,69	1,56

а) Gutmann V., Hellmeier P., Schoeber G., Monatsh., 92, 240 (1962). б) Волна не со

II. ОЦЕНКА СТЕПЕНИ СОЛЬВАТАЦИИ ПО ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Зная стандартные потенциалы реакции восстановления ионов металла до металлического состояния в неводных растворах, можно определить отношение коэффициентов распределения иона металла и протона между растворителями s_1 и s_2 . Например, по данным, полученным в работе [25a] при 25°C, были рассчитаны следующие отношения между метанолом (М) или этанолом (Э) и водой:

$$\frac{K_{\text{М}}^{\text{H}_2\text{O}^+\text{H}^+}}{K_{\text{М}}^{\text{H}_2\text{O}^+\text{Ag}^+}} = 4,0 \quad \text{и} \quad \frac{K_{\text{Э}}^{\text{H}_2\text{O}^+\text{H}^+}}{K_{\text{Э}}^{\text{H}_2\text{O}^+\text{Ag}^+}} = 7,1.$$

Из этого следует, что ион водорода в метаноле и этаноле сольватируется меньше, чем ион серебра, по сравнению с тем, что наблюдается в воде. К сожалению, для неводных растворов известно относительно небольшое число стандартных потенциалов. Опубликовано несколько работ, в которых приведены потенциалы полуволн $E_{1/2}$ ионов металла в неводных средах. Ниже рассмотрены лишь те значения $E_{1/2}$, которые относятся к системам, характеризующимся обратным восстановлением ионов (за исключением лития в некоторых растворителях). По сравнению с прямым потенциометрическим методом полярографический метод имеет ряд недостатков. Во многих исследованиях данные представлены для 0,1 М фонового электролита, обычно перхлората тетраэтиламмония, с поправкой на омическое падение IR . В средах с диэлектрической постоянной порядка 40 соли металлов (в частности, соли двухвалентных металлов) не полностью

Таблица 4

и в воде относительно $E_{1/2}$ для K^+ в 0,1 М РАСТВОРЕ Et_4NClO_4

тилсульфоксид		Диметилформамид			Среднее значение	
Гутман и сотр. [31] ^{a)}	Кумар и сотр. [30]	Мак Мастерс и сотр. [27]	Гутман и сотр. [31]	Кумар и сотр. [30]	протоно- фобный раствори- тель	протоно- фильный раствори- тель
0	0	0	0	0	0	0
+0,03	+0,01	+0,02	+0,02	+0,03	+0,10	+0,02
	-0,41 ^{b)}	-0,26		-0,33	-0,02	-0,30
+0,03			+0,02	+0,04	-0,01	+0,03
1,03	1,02	1,07	1,11	1,22	1,45	1,10
1,42	1,39	1,46	1,51	1,50	1,80	1,45
	1,54	1,64		1,63	1,9	1,60
1,58		1,63	1,64		1,69	1,50

сем обратима.

диссоциированы на ионы. Кроме того, при сравнении потенциалов полуволн $E_{1/2}$ подразумевается, что коэффициенты активности Дебая — Хюккеля для различных ионов одинаковы в одних и тех же (а иногда и в различных) фоновых электролитах. Большинство измерений проведено относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ), и в некоторых из них предполагалось, что диффузионный потенциал (E_d) воспроизводим и имеет постоянное значение для различных фоновых электролитов. Коци и сотр. [26] в своих прецизионных измерениях в нитрилах наблюдали воспроизводимость E_d относительно НКЭ, однако при использовании иодида тетраэтиламмония вместо перхлората были найдены различные значения $E_{1/2}$. В табл. 4 представлены значения $E_{1/2}$ для некоторых ионов в двух протонифобных и двух протонифильных растворителях с диэлектрической постоянной порядка 40 относительно потенциала полуволны иона калия [считается, что $E_{1/2}(\text{K}^+) = 0$]. Данные для ДМСО взяты из работы Мак-Мастерса и сотр. [27]; они хорошо совпадают с данными Джонса и Фритше [28], поэтому последние не приведены в табл. 4. Кроме того, данные Мак-Мастерса для ДМФ хорошо согласуются с данными работы [29], которые также не включены в таблицу. На основе данных табл. 4 нельзя делать количественных выводов, так как неизвестно значение коэффициента распределения иона калия между водой и любым другим растворителем. По сравнению с ионом калия в воде ион натрия по-видимому, меньше сольватирован в апротонных протонифобных растворителях; в то же время в протонифильных растворителях это различие отсутствует. С другой стороны, очевидно, ион лития меньше сольватирован в протонифобных растворителях и больше, чем ион калия, в протонифильных растворителях по сравнению с тем, что имеет место в воде. Ясно также, что отношение между $E_{1/2}$ ионов калия и таллия в протонифобных и протонифильных растворителях остается почти таким же, как и в воде. Кроме того, двухвалентные ионы цинка, кадмия и свинца сольватированы, вероятно, слабее в протонифобных и сильнее в протонифильных растворителях, чем в воде. Кумар и Патони [30] также получили значения $E_{1/2}$, которые приводят к шкале Штрелова (предполагается, очевидно, постоянство $E_{1/2}$ для Rb^+ в различных растворителях; однако автором такого предположения является Плесков). В 1969 г. Гутман и Шмид [31] обобщили результаты своих работ и опубликовали таблицу, в которой значения $E_{1/2}$ отнесены к потенциалу иодида бис-дифенилхрома (I), считая, вероятно, что значение $E_{1/2}$ этого иона постоянно в различных растворителях [32]. Это соединение хрома дает одноэлектронную обратимую волну восстановления:

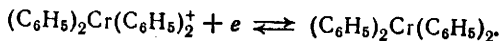


Таблица 5

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ $\lg K_s^{H_2O}$, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ДАННЫХ ПАНТОНИ (а)
И ГУТМАНА (б); (в) — ЗНАЧЕНИЯ ПАРКЕРА ДЛЯ ИОНА КАЛИЯ^{а)}

Ион	ДМСО	ДМФ	АН	Сульфолан	Нитрометан
K^+	(а) — 3,5	— 4,0	+5,8	— 1,5	—
	(б) — 0	0	+2,7	—	—
	(в) — 3,0	— 2,2	— 0,1	—	—
Tl^+	(а) —	—	—	—	—
	(б) — 1,7	— 0,5	+0,3	—	+4,5
Zn^{2+}	(а) — 5,3	— 2,5	+6,7	+5,7	—
	(б) — 1,5	0	+2,8	—	+13,0
Cd^{2+}	(а) — 6,0	— 4,7	+6,2	+4,2	—
	(б) — 1,7	0	+5,8	—	+11,2

^{а)} $\lg K_s^{H_2O}$ обозначает растворитель: ДМСО, ДМФ, АН и т. д.

Полярографическое поведение этого соединения впервые изучено Шроером и Влечком [32]; кривые ток — потенциал были осложнены появлением предволны, приписываемой адсорбции восстановленного хрома $Cr(0)$. Шроер и Влечек обнаружили, что в воде полярограммы соединения сильно интерферируют с максимумом, вызываемым адсорбцией и нерастворимостью восстановленной формы. Рузина и Шроер [32 а], а также Гутман и Хейлинг [33] сообщают, что в неводных средах восстановление этого соединения имеет обратимый характер (к сожалению, Гутман с сотрудниками не использовал ион кобальтицина, предложенный Штреловым в качестве иона сравнения). Используя допущения Пантони и Гутмана, можно рассчитать из их данных коэффициенты распределения ионов между водой и растворителями (табл. 5).

Из табл. 5 видно, что значения, основанные на данных Пантони, вообще на 3—4 единицы превышают значения, полученные Гутманом. Учитывая, что приведенные в табл. 4 данные этих авторов (все отнесены к $E_{1/2}$ для K^+) находятся, как правило, в хорошем согласии, можно сделать вывод, что значительное расхождение данных табл. 5, по крайней мере частично, обусловлено различиями в тех предположениях, на основе которых производились расчеты. Интересно отметить, что полученные Пантони данные для иона калия находятся в приемлемом согласии с данными Паркера [20] для ДМСО и ДМФ, но отличаются на 5,9 единицы для АН. Значение — 1,5 (Пантони) для калия в сульфолане ошибочно, так как оно отличается на 7,3 единицы от значения для АН, в то время как по данным Коци и сотр. [14]

эта же разница составляет только единицу. Шнейдер и Штрелов [33 а] представили некоторые значения $E_{1/2}$ для таллия и кадмия в метаноле и других спиртах, АН, ацетоне, ДМСО, ДМФ и некоторых других растворителях. Значения $E_{1/2}$ отнесены к значениям $E_{1/2}$ иона кобальтина. Основываясь на их данных, мы рассчитали значения $\lg K_s^{\text{H}_2\text{O}} \text{Ti}^+$ в некоторых растворителях: +0,2 (АН); -1,2 (ацетон); -4,9 (ДМСО); -4,5 (ДМФ) для иона Cd^{2+} приведены лишь соответствующие значения для спиртов. Шнейдер и Штрелов упоминают, что значения $E_{1/2}$ зависят от природы и концентрации используемого фоновго электролита. К сожалению, в этих измерениях в качестве анода использовался стационарный ртутный электрод.

Этот раздел заканчивается следующей рекомендацией: при измерениях $E_{1/2}$ обратимых электродных реакций в неводных системах предпочтительнее использовать электрод сравнения, состоящий из системы Ag/AgClO_4 . Для того чтобы значение $E_{1/2}$ поддерживалось относительно небольшим и воспроизводимым, концентрация перхлорат-иона в обоих полуэлементах должна быть по возможности одного и того же порядка и сохраняться настолько низкой, насколько это возможно. Для соединения полуэлементов необходимо применять соответствующий перхлоратный мост в том же растворителе. Концентрация электроактивных ионов должна оставаться настолько низкой, насколько это возможно для поддержания минимального значения IR -составляющей.

III. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Сольватация растворенных частиц чистыми растворителями определяется свойствами растворителя. Удобно распределять растворители по определенным классам, несмотря на то, что ни одна классификация не является совершенной и существует перекрывание одного класса другим. Для практических целей удобна следующая классификация:

Амфипротонные растворители (1) и хорошие доноры водородных связей (2)

- (1) Кислотно-основная сила имеет тот же порядок величины, что и вода, но диэлектрические постоянные (д. п.) различаются. Вода, спирты, гликоли, фенолы (фенолы—значительно более сильные кислоты, чем вода).
- (2) Протоногенные: H_2SO_4 , HF , HCOOH , CH_3COOH .

Апротонные растворители (слабая сольватация анионов с локализованными зарядами)

- (3) Протонофильные: этилендиамин, тетраметилгуанидин, аммиак, $pK_s \sim 30$ (диметилсульфоксид, $pK_s = 33$). Эти растворители по своим свойствам приближаются к протонофильным апротонным растворителям.
- (1) Инертные, например: алифатические углеводороды, CCl_4 , $CHCl_3$ (низкие д. п. порядка 2 и меньше 10).
- (2) Протонофобные: ацетонитрил ($pK_s > 33$), кетоны (ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон), сульфола*, нитрометан (как правило, слабая сольватация неорганических катионов).
- (3) Протонофильные: диметилформамид, диметилсульфоксид, пиридин (как правило, заметная сольватация неорганических катионов).

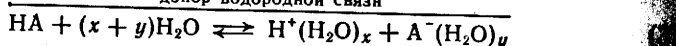
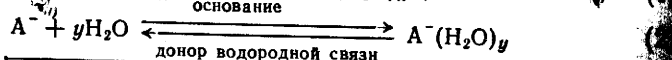
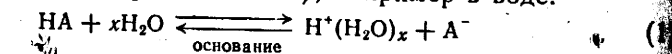
Неорганические растворители: амфотерные, инертные, т. е. подчиняющиеся кислотно-основной реакции Льюиса. Расплавы солей.

Примечание. Следует отметить, что диметилсульфоксид встречается в двух группах. Его константа автопротолиза $pK_s = 33$ [34]; лиат-ионы натрия и цезия стабильны в ДМСО. Поскольку кислотные свойства ДМСО весьма слабо выражены, он может также классифицироваться как протонофобный апротонный растворитель.

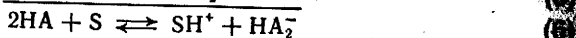
IV. СОЛЬВАТАЦИЯ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Инертные растворители имеют низкую диэлектрическую постоянную. Растворимость большинства солей в них весьма ограничена, так же как и диссоциация их на ионы. Кроме ионных пар, в этих растворителях легко образуются ионные триплеты и квадруплеты. Карбоновые и другие кислоты димеризуются и полимеризуются с помощью межмолекулярных водородных связей. Изучение сольватации в инертных растворителях крайне

сложно [35]. Практически для таких исследований используются апротонные протонофобные растворители со средними (около 40) значениями диэлектрических постоянных, особенно для изучения сольватации, идущей через образование водородной связи. Апротонные протонофильные растворители типа ДМСО (д. п. = 44), ДМФ (д. п. = 36) являются относительно сильными основаниями, и ассоциация с кислотами путем образования водородной связи намного сильнее выражена в апротонных протонофильных, чем в протонофобных растворителях. Кроме того, *перенос* протона от кислоты к слабому основанию типа воды или спирта сильнее проявляется в протонофобных, чем в протонофильных растворителях. Мы подробно изучили некоторые закономерности образования водородной связи, а также гидратации и алкоholesации протона в ацетонитриле. Вначале рассмотрим ионизацию кислоты НА в амфипротонном растворителе (доноре водородной связи), например в воде:



В случае незаряженной кислоты в ацетонитриле, анион которой имеет локализованный заряд, такой анион стабилизируется не растворителем (обозначенным S), а донором водородной связи НА:



Для простоты записывается 1 S и 1 НА, однако, как правило, в реакции участвует большее число молекул. Такое комплексное образование (сольватация) аниона A^- было известно в течение 20 лет [36]; для того чтобы отличать ее от других типов сольватации, мы предложили реакцию (5), условно названную гомостабилизирующей реакцией («homostabilization»). В случае когда сольватация происходит не посредством гомостабилизации в кислоте, а через другой донор водородной связи, следует говорить о гетеростабилизации («heterostabilization»). Легко видеть, что

$$K_{2(\text{НА})}^d = \frac{a\text{SH}^+ a\text{НА}_2^-}{[\text{НА}]^2} = K_{\text{НА}_2}^f K_{\text{НА}}^d \quad (7)$$

где $K_{\text{НА}_2}^f$ — константа образования НА_2^- . Такое гомостабилизирование оказывает заметное влияние на форму кривых кондуктометрического титрования [37, 38] аминами, равно как и на форму кривых потенциометрического титрования [39]. Вначале рассмотрим кондуктометрическое титрование слабой кислоты

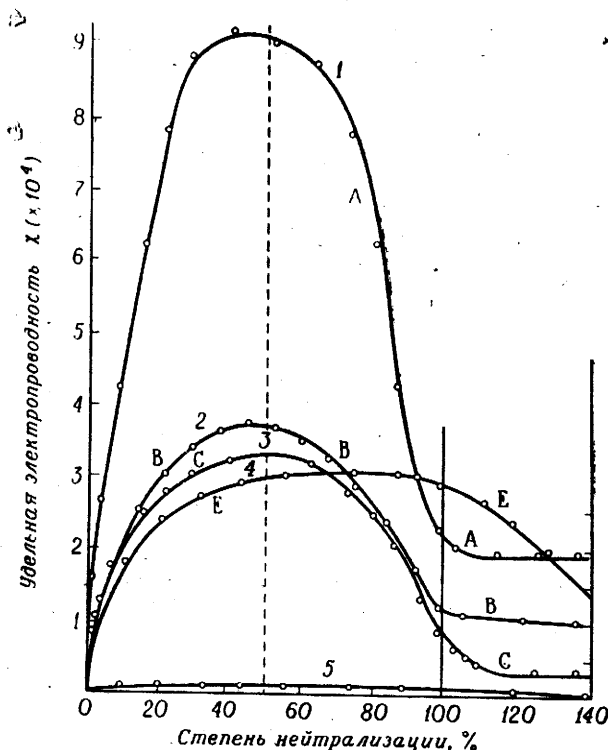


Рис. 1. Титрование 3,5-динитробензойной кислоты триэтиламином в протонных растворителях.

1 и 2 — ацетонитрил; 3 — ацетон; 4 и 5 — метилизобутилкетон.
В АН (д. п. = 38): А = 0,0619 М; В = 0,019 М. В ацетоне (д. п. = 21): С = 0,0619 М. В метилизобутилкетоне (д. п. = 13): D = 0,019 М; E = D, правосторонняя ордината.

амином В с образованием соли $\text{ВН}^+\text{А}^-$. Константа диссоциации $\text{ВН}^+\text{А}^-$ на ионы в ацетонитриле намного меньше константы диссоциации соответствующей соли тетраэтиламмония вследствие образования водородной связи $\text{ВН}^+ \cdots \text{А}^-$. Например, константа диссоциации 3,5-динитробензоата триэтиламмония равна $1,5 \cdot 10^{-5}$, в то время как соответствующее значение для соли тетраэтиламмония составляет $6 \cdot 10^{-2}$ [37]. Добавление НА (практически неэлектролита) в раствор $\text{ВН}^+\text{А}^-$ сильно увеличивает проводимость в результате смещения равновесия реакции: (5) вправо. Когда анионы практически полностью превращаются в гомостабилизированную форму НА_2 константа диссоциации $\text{ВН}^+\text{НА}_2^-$ ($\text{В} = \text{Et}_3\text{N}$; $\text{НА} = 3,5\text{-динитробензойная кислота}$) составляет $3,0 \cdot 10^{-2}$. При допущении количественного образования соли при титровании 3,5-динитробензойной кислоты

триэтиламином максимум проводимости находится примерно в области 50%-ной нейтрализации (рис. 1). При аналогичном титровании в ДМСО подобный максимум не обнаружен, так как в этом растворителе константа образования $K_{\text{НА}_2}^{\text{I}}$ намного меньше, чем в АН. Кроме того, благодаря образованию водородной связи между Et_3NH^+ и ДМСО константа диссоциации Et_3NHA ($\text{A}^- = 3,5$ -динитробензоат) примерно в 650 раз больше в ДМСО, чем в АН. При потенциометрическом титровании в АН кислоты с большей константой гомостабилизирования с гидроокисью тетраалкиламмония изгибы на кривой нейтрализации наблюдаются при 50%. Форма этой кривой нейтрализации зависит от значения $K_{\text{НА}_2}^{\text{I}}$ и концентрации кислоты (рис. 2). Поскольку значение $K_{\text{НА}_2}^{\text{I}}$ в протонфильном растворителе ДМСО намного меньше, чем в АН, кривая нейтрализации упомянутой выше формы системы в ДМСО имеет большее сходство с кривой нейтрализации в воде. Для кислоты, анион которой обладает делокализованным зарядом, константа гомостабилизирования очень мала; например,

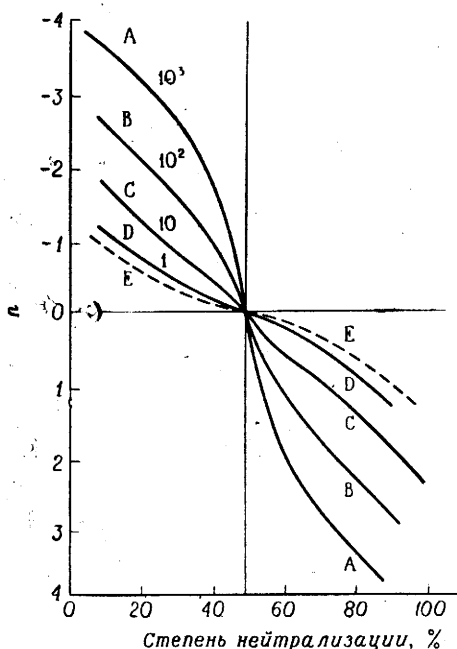
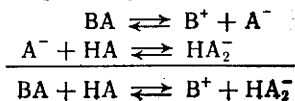


Рис. 2. Изменение pH смесей НА и Et_4NA .

$$c_a = \sum [\text{HA}_0]; c_s = K_{\text{АНА}^-} (c_a + c).$$

значение $K_{\text{НА}_2}^{\text{I}}$ пикрат-иона в АН всего лишь порядка 2 [39]. Кислоты такого типа не дают максимума на кривой кондуктометрического титрования в протонфильном апротонном растворителе (типа АН) при титровании амином; аналогично и на кривых потенциометрического титрования с гидроокисью тетраалкиламмония не наблюдается изгибов при 50%-ной нейтрализации.

Гомостабилизирование в протонфильном растворителе вызывает не только увеличение константы диссоциации слабодиссоциирующих солей ВНА или ВА, но и увеличение растворимости слаборастворимых солей:



Из примера, приведенного в табл. 6 [37], видно, что растворимость 3,5-динитробензоата калия в АН сильно возрастает при добавлении кислоты. Фактически из этого увеличения можно найти значение $K_{\text{HA}_2}^{\text{f}}$. Анионы с локализованными зарядами стабилизируются не только водородной связью стабилизирующих их кислот, но и любыми другими донорами водородной связи; такое комплексообразование называется гетеростабилизированием. Любые кислоты Бренстеда, включая амфипротонные растворители (например, вода, спирты и фенолы), увеличивают гетеростабилизирование. Такое гетеростабилизирование может быть наглядно продемонстрировано при добавлении ничтожных количеств воды или спиртов к раствору 3,5-динитрофенолята тетраэтиламмония в ацетонитриле: красный цвет аниона-меняется на голубой цвет гетеростабилизированной формы. Как и предполагалось, такой же эффект вызывает и добавление кислоты как стабилизатора. Изменения в спектре поглощения могут быть использованы для спектрофотометрического определения констант гомо- и гетеростабилизирования [40]. Аналитическое применение гетеростабилизирования было исследовано, например, при титровании в ацетонитриле щелочных карбоксилатов раствором хлорной и ледяной уксусной кислот [41]. Эти нерастворимые в ацетонитриле карбоксилаты легко растворяются в ледяной уксусной кислоте; присутствие 20%-ной ледяной уксусной кислоты в титруемой смеси вряд ли влияет на точность потенциометрического или визуального определения конца титрования.

В результате гетеростабилизирования вода, спирты, фенолы и другие доноры водородной связи оказывают сильное влияние на рАН смеси кислот, их тетраалкиламмониевых солей и анионов с локализованными зарядами типа карбоксилатов. Эффект особенно значителен в смесях, содержащих избыток соли по

Таблица 6
РАСТВОРИМОСТЬ В АЦЕТОНИТРИЛЕ 3,5-ДИНИТРО-
БЕНЗОАТА КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ НА

Концентрация НА, моль/л	Растворимость, моль/л ($\times 10^3$)	$K_{\text{HA}_2}^{\text{f}}$ ($\times 10^4$)
0	0,314	—
0,003	1,8	—
0,006	2,45	2,1
0,0106	2,94	1,4
0,0190	4,52	1,5
0,0347	7,38	2,0
		Среднее $1,7 \cdot 10^4$

Таблица 7

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА pH ПИКРАТНОГО И БЕНЗОАТНОГО БУФЕРОВ.ГЕТЕРОСТАБИЛИЗИРОВАНИЕ БЕНЗОАТА: $Bz^- + nH_2O \rightleftharpoons Bz^- \cdot nH_2O$

Пикратный буфер [HPi] = $4,75 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [Bu ₄ NPi] = $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л		Бензойная кислота — бензоат [HBz] = $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, [Et ₄ NBz] = $5,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л	
[H ₂ O], моль/л	pH	[H ₂ O], моль/л	pH
$3 \cdot 10^{-3}$	9,56	$3 \cdot 10^{-3}$	22,86
$2 \cdot 10^{-2}$	9,58	$5 \cdot 10^{-2}$	22,58
$3,5 \cdot 10^{-1}$	9,56	$9,1 \cdot 10^{-2}$	22,29
		$2,2 \cdot 10^{-1}$	21,67
		$3,4 \cdot 10^{-1}$	21,28

отношению к кислоте. При избытке кислоты донор водородной связи HR должен конкурировать с гомостабилизирующей кислотой HA в процессе гетеростабилизации аниона A^- . При избытке соли HR может связываться с этим избытком, уменьшая таким образом pH смеси. Влияние воды на pH проиллюстрировано в табл. 7 [42]. Если анион A^- обладает делокализованным зарядом подобно пикрат-иону, то влияние небольшого количества воды или спирта на буфер пикриновой кислоты в ацетонитриле пренебрежимо мало. Добавление 1,1 М воды в смесь, содержащую 0,03 М Et_4NBz и 0,003 М HBz , меняет pH от 22,86 до 20,6, или на 3 единицы. Этот эффект не наблюдается в пикратных буферах. Спирты влияют примерно так же, как и вода. Влияние доноров водородной связи в протонфильных растворителях намного меньше, чем в протонфобных растворителях вследствие конкуренции между основанием растворителя и анионом A^- за донор водородной связи. По этой же причине апротонные протонфильные растворители гораздо предпочтительнее, чем протонфобные растворители, при титровании кислот.

Гидратация и алкоголизация в ацетонитриле наблюдается как для катионов, так и для анионов. Выведены уравнения, позволяющие рассчитать константы гидратации катионов и анионов из данных по произведению растворимости слаборастворимых солей и общей ионной растворимости при различных концентрациях воды [43]. Таким образом были определены кон-

станты гидратации $K_{i \cdot xH_2O}^f$ (i = ион) лития, натрия, калия, цезия, а также одновалентных анионов перхлората, периодата, метансульфоната, нитрата, 3,5-динитрофенолята в ацетонитриле при 25 °C. Для K^+ , Cs^+ , IO_4^- , ClO_4^- и пикрат-иона $x = 1$, для других

Таблица 8

ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ, СОДЕРЖАЩЕМ 1М ВОДЫ

Ион	$K_{M_{H_2O}}^f$ или $K_{A_{H_2O}}^f$	$K_{M_{2H_2O}}^f$ или $K_{A_{2H_2O}}^f$	$\frac{[M^+]}{\sum [M^+]}$	$\frac{[M^+]_{H_2O}}{\sum [M^+]}$	$\frac{[M^+]_{2H_2O}}{\sum [M^+]}$
Катионы					
Na ⁺	2,0	3,0	0,17	0,33	0,50
м-Нитроанилин	1,0	5,2	0,14	0,72	0,14
2-Нитро-4,5-диметиланилин	0	$1,2 \cdot 10^1$	0,08	0	0,92
Анилин	0,8	1,8	0,22	0,50	0,28
п-Нафтолбензеин	2,1	4,3	0,28	0,58	0,14
Анионы					
Cl ⁻	9	$2,0 \cdot 10^1$	0,03	0,31	0,66
Метансульфонат	3,6	8,0	0,08	0,28	0,64
Пикрат	0,5				

ионов $x = 1$ и 2. Константы гидратации некоторых ионов приведены в табл. 8.

В трех последних столбцах табл. 8 приведены рассчитанные для растворов, содержащих 1 М воды, отношения безводных или гидратированных ионов к аналитически определенной концентрации ионов. Гидратация иона натрия намного сильнее гидратации иона калия ($K_{K_{H_2O}}^f = 1$). Если в ацетонитриле содержится 1 М воды, то лишь 17% ионов натрия присутствуют в дегидратированной форме, 33% — в виде моногидрата и 50% — в виде дигидрата. Константы гидратации для других катионов (табл. 8) были определены в более поздней работе [44]. Особенно интересно отметить, что протонированная форма индикатора Гаммета, м-нитроанилин, имеет большую константу гидратации. При концентрации воды 1 М только 14% индикатора находится в дегидратированной форме, 72% — в виде моногидрата и 14% — в виде дигидрата. Протонированные формы других индикаторов Гаммета, несомненно, гидратированы столь же сильно. Существенно то, что катионы индикатора Гаммета сильнее сольватируются в воде, чем в ацетонитриле. По этой же причине функция кислотности Гаммета не может быть использована для точного определения значения коэффициента распределения протона между водой и ацетонитрилом. Два аниона,

Таблица 9

КОНСТАНТЫ ГИДРАТАЦИИ НЕДИССОЦИИРОВАННЫХ СОЛЕЙ КАЛИЯ
В АЦЕТОНИТРИЛЕ. ЧАСТЬ СОЛИ НАХОДИТСЯ В ДЕГИДРАТИРОВАННОЙ
И ГИДРАТИРОВАННОЙ ФОРМАХ В ПРИСУТСТВИИ 1 М ВОДЫ

Соль калия	$K_{(MA)H_2O}^f$	$K_{(MA)2H_2O}^f$	$\frac{[MA]}{\sum [MA]}$	$\frac{[MA]_{H_2O}}{\sum [MA] \text{ в 1 М воды}}$	$\frac{[MA]_{2H_2O}}{\sum [MA]}$
Пикрат	0	—	1	0	0
Салицилат	1,3	7,6	0,10	0,13	0,76
3,5-Динитробензоат	2,5	0	0,28	0,72	0
3,5-Динитрофенолят ^{а)}	4	0	0,20	0,80	0

^{а)} При концентрации воды больше 0,2М твердое вещество представляет собой моногидрат.

представленные в табл. 8, существуют почти полностью в гидратированной форме в 1 М растворе воды в ацетонитриле. С другой стороны, пикрат-ион гидратирован слабо — он образует лишь моногидрат: $K_{PH_2O}^f = 0,5$. Эффекты сольватации в более широких пределах составов растворителей были исследованы в других работах.

Большинство солей щелочных металлов диссоциирует в ацетонитриле частично, и это позволяет [45] рассчитать из общей и ионной растворимости различных солей константы гидратации $K_{(MA)H_2O}^f$ и $K_{(MA)2H_2O}^f$ растворенных недиссоциированных моно- и дигидратов. Некоторые результаты сведены в табл. 9. В 1 М растворах воды в ацетонитриле недиссоциированный пикрат калия, по-видимому, существует в виде общих ионных пар; другие триголи являются ионными парами, в которых гидратированы по крайней мере анионы. Что касается чистых растворителей, то вообще можно ожидать, что в протонфильных растворителях образуется больше ионных пар, чем в протонофобных апротонных растворителях, так как катионы в целом намного сильнее сольватируются первыми, чем вторыми. Исключения были найдены при специфическом взаимодействии между растворителем и катионом, например при сильной сольватации ионов серебра и меди(I) в ацетонитриле. Превосходные обзоры по специфической сольватации ионов в смешанных растворителях даны Шнейдером [46, 47]. Свойства ионных пар обсуждаются в обзорах Ритчи [48] и Гарста [49].

В. ПРОТОНИРОВАНИЕ ВОДЫ И СПИРТОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Протонирование слабых оснований (В) — воды и спиртов — было изучено в ацетонитриле спектрофотометрически с индика-

Таблица 10

ЗНАЧЕНИЯ $K_{B_nH^+}^f$ ДЛЯ ВОДЫ, СПИРТОВ
И ЭТИЛОВОГО ЭФИРА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

В	$K_{BH^+}^f$	$K_{B_2H^+}^f$	$K_{B_3H^+}^f$	$K_{B_4H^+}^f$
Вода [44]	$1,6 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$
Метанол	$2,3 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^2$	0
<i>n</i> -Бутанол	$1,4 \cdot 10^2$	$4,2 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	0
<i>трет</i> -Бутанол	$2,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$	0	0
Диэтиловый эфир	1,5	$2,1 \cdot 10^1$	0	0

торами Гаммета и дибромтимолбенzenом по их взаимодействию с протоном H_s^+ растворителя [50]. В публикации 1968 г. было высказано предположение, что протонированная форма индикатора IH^+ не гидратируется и не алкоголируется при добавлении воды или спиртов. В более поздней публикации [44] специально проводилось изучение гидратации IH^+ и уточнение ранее найденных констант гидратации протона с учетом описанного выше эффекта. Поправки относительно невелики и не влияют на общие выводы. Уточненные значения $K_{B_nH^+}$ представлены в табл. 10.

Изучение алкоголирования IH^+ не проводилось. Ясно, что ацетонитрил является очень слабым основанием по сравнению

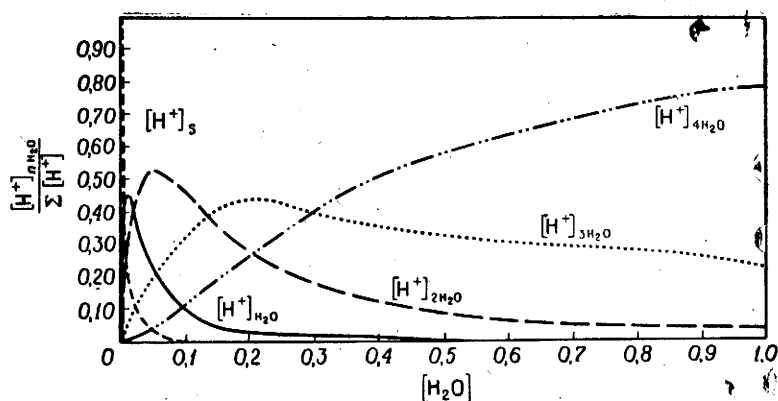


Рис. 3. Зависимость рассчитанных значений $[H^+]_{nH_2O} / \sum [H^+]$ от концентрации воды.

с водой или спиртами. На рис. 3 представлены рассчитанные концентрации, выраженные в долях от общей концентрации H^+ для H_s^+ , $(H_2O)H^+$, $(H_2O)_2H^+$, $(H_2O)_3H^+$ и $(H_2O)_4H^+$. При концентрации воды 0,01 М концентрация H_s^+ составляет только около 35% от $\sum [H^+]$, при концентрации воды 0,1 М концентрация H_s^+ составляет только 2% от $\sum [H^+]$. В растворах, содержащих 1 М воды, преобладают частицы $(H_2O)_4H^+$, которые рассматриваются как составляющие протона в воде — растворителе. Интересно отметить, что в метаноле и *n*-бутаноле образуются лишь моно-, ди- и триалкоголяты протонов, а в трет-бутаноле и эфире — лишь моно- и диалкоголяты. Приблизительно общая основность, выраженная в виде

$$\frac{[H^+]_s}{\sum [H^+]},$$

для спиртов в ацетонитриле имеет тот же порядок, что и в воде; диэтиловый эфир намного слабее, чем спирты или вода.

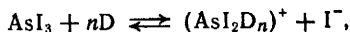
VI. СОЛЬВАТАЦИЯ В КИСЛОТАХ И ОСНОВАНИЯХ ЛЬЮИСА И РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Большинство неорганических катионов с зарядом, большим единицы, являются типичными кислотами Льюиса и сольватируются намного сильнее в более основных протонифильных, чем в протонифобных апротонных растворителях. Ионы щелочных металлов также сольватируются намного сильнее первыми, чем вторыми растворителями, согласно литературным данным. Имфотсу существуют доказательства того, что ионы щелочных металлов значительно сольватируются и в протонифобных растворителях. Так, например, Делла Моника и сотр. [51] из данных по числам переноса и электропроводности нашли, что при 30 °C в таком типичном апротонном растворителе, как сульфолан, λ_0 калия равна 4,05, в то время как λ_0 хлорида равна 9,30 [52]. Это указывает на то, что ион калия (и другие ионы щелочных металлов) сильно сольватированы (вероятно, посредством ион-дипольного взаимодействия), тогда как ион хлора, имеющий локализованный заряд, по-видимому, не сольватирован.

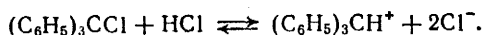
Значительное число работ относится ко взаимодействию незаряженных кислот Льюиса с органическими и неорганическими растворителями.

Гутман [53] различает донорные и акцепторные растворители. Ионизация кислот Льюиса ускоряется в донорном растворителе сольватацией катионов, а в акцепторных растворителях — сольватацией анионов. Например, AsI_3 в донорном раст-

ворителе (D) ионизируется по реакции

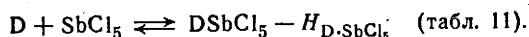


тогда как трифенилхлорметан в акцепторном растворителе HCl ионизируется по реакции



При использовании опубликованных данных по ионизации кислот Льюиса в различных растворителях необходимо соблюдать осторожность. Так, например, на основании данных по электропроводности в тщательно очищенных растворителе и соединении Бетти и сотр. [54] пришли к заключению, что пентахлорид сурьмы, тетрахлорид теллура и дихлоро(диметил)силан в ацетонитриле в присутствии 2,2'-дипиридола являются типичными неэлектролитами и что относительно высокая электропроводность таких растворов, согласно литературным данным, — следствие загрязнения растворителя и (или) растворенного вещества.

Отрицательная энтальпия комплексообразования — H молекулы донора в отношении пентахлорида сурьмы была предложена Гутманом как мера ее донорных свойств:



Гутман приводит перечень донорных чисел для множества растворителей с диэлектрическими постоянными от 4 до 90. Он опубликовал обзор [55] по сольватации кислот Льюиса неорганическими и органическими растворителями и влиянию координации на стабильность комплексных соединений с другими лигандами. Табл. 11 иллюстрирует влияние некоторых растворителей на легкость образования CoX_4^{2-} при добавлении X^- в раствор CoCl_2 . Обозначение «д. ч.» относится к «донорному числу» растворителя с SbCl_5 : д. ч. $(\text{SbCl}_5) = -\Delta H_{\text{D} \cdot \text{SbCl}_5}$ (D —

Таблица 11

МОЛЯРНЫЕ ОТНОШЕНИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ CoX_4^{2-}
В ТРЕХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

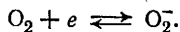
Растворитель	д. ч.	$\text{Co}(\text{N}_3)_4^{2-}$	$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$	CoCl_4^{2-}	CoBr_4^{2-}	CoI_4^{2-}
Нитрометан	2,7	4	4	4	4	5
Ацетонитрил	14,3	8	7	16	40	~
Диметилсульф-оксид	29,8	20	200	200	~	~

растворитель). Следует отметить, что протонофобные растворители нитрометан и ацетонитрил имеют значительно меньшее значение донорного числа, чем протонофильный растворитель диметилсульфоксид, и что CoX_2 значительно стабильнее в нитрометане и АН, чем в ДМСО. Причина этого, по-видимому, в том, что ион Co^{2+} гораздо сильнее сольватирован в ДМСО, чем в нитрометане и АН.

VII. ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИИ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ

При протекании суммарных двухэлектронных реакций электроокисления или электровосстановления часто образуются свободные радикалы, обладающие намного более высокой стабильностью в апротонных, чем в протонодонорных растворителях. В последних свободные радикалы мгновенно протонируются и в дальнейшем восстанавливаются (или окисляются) при потенциалах их образования. В классических работах Хойтинка [56, 57] представлены полярографические данные, относящиеся к восстановлению углеводов в смесях диоксана с водой и чистом диоксане. После этих работ был проведен ряд исследований электроокисления и электровосстановления, часто сочетавшихся с измерениями парамагнитного резонанса.

Что касается неорганических соединений, то особый интерес представляет электровосстановление кислорода. Хорошо известно, что в водных средах кислород дает две необратимые двухэлектронные волны: первая из них соответствует образованию перекиси водорода, а вторая — восстановлению перекиси до гидроксил-иона. В апротонных растворителях (в отсутствие кислоты) кислород дает две одноэлектронные волны, соответствующие образованию супероксидного и пероксидного ионов. Первое электрохимическое исследование восстановления кислорода в диметилсульфоксиде и диметилформамиде провели Марикл и Ходсон [58]. Как на платиновом, так и на капельном ртутном электроде кислород восстанавливается по одноэлектронному механизму. На капельном ртутном электроде первая волна является квазиобратимой:



При использовании в качестве фонового электролита гидроокиси тетрабутиламмония потенциал первой полуволны составляет $+0,73$ В (по НКЭ), а потенциал второй полуволны (восстановление до O_2^{2-}) составляет $-2,40$ В. Супероксид был получен электролитическим восстановлением раствора тетрабутиламмония. Как и предполагалось, для обратимых электродных реак-

ций в этом растворе в присутствии кислорода наблюдалась суммарная волна. Супероксидный ион — свободный радикал, который невозможно получить в протонодонорных растворителях, так как он мгновенно протонируется, причем протонированный продукт быстро разлагается на кислород и перекись водорода. Подобная реакция имеет место в апротонных растворителях при наличии таких доноров протона, как вода, фенол или сильная кислота. В этом случае первая волна восстановления будет соответствовать необратимому двухэлектронному восстановлению кислорода на перекись водорода. В присутствии ионов щелочных или других металлов в апротонных растворителях (свободных от доноров протонов) при восстановлении кислорода образуются нерастворимые супероксидные соли.

Электрохимия кислорода в апротонных растворителях подробно обсуждается в работах [59—62].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bjerrum N., Larsson E., Z. physik. Chem., 127, 358 (1927).
2. Parker A. J., Advances Phys. Org. Chem., 5, 173 (1967).
3. Бейтс Р., Определение pH, теория и практика, «Химия», Л., 1968.
4. Courtot-Coupez J., Démézet M. L., Bull. Soc. Chim., 1967, 4744.
5. Barraque C., Vedel J., Tremillon B., Bull. Soc. Chim., 1968, 3421.
6. Bjerrum N., Acta Chem. Scand., 12, 945 (1958).
7. Popovich O., Dill A. J., Anal. Chem., 41, 456 (1969).
8. Popovich O., Critical Reviews in Anal. Chem., 1970, p. 73.
9. Плесков В. А., Успехи химии, 16, 254 (1947).
10. Koepf H. M., Wendt H., Strehlov H., Z. Electrochem., 64, 483 (1960).
11. Strehlov H., Z. Electrochem., 56, 827 (1952).
12. Schneider H., Strehlov H., J. Electroanal. Chem., 12, 530 (1966).
13. Coetzee J. F., Campion J. J., J. Am. Chem. Soc., 89, 2513, 2517 (1967).
14. Coetzee J. F., Simon J. M., Bertozzi R. J., Anal. Chem., 41, 706 (1969).
15. Alfenaar M. A., DeLigny C. L., Rec. Trav. Chim., 86, 829, 952, 987 (1967); 87, 585 (1968); Alfenaar M. A., Ph. D. thesis, University of Utrecht, 1966.
16. Измайлов Н. А., ДАН СССР, 149, 884, 1103, 1364 (1963).
17. Case B., Hush N. S., Parsons R., Peover M. E., J. Electroanal. Chem., 10, 360 (1965).
18. Grunwald E., Baughman G., Kohnstam G., J. Am. Chem. Soc., 82, 5801 (1960).
19. Popovich P., Anal. Chem., 38, 588 (1966).
20. Alexander R., Parker A. J., J. Am. Chem. Soc., 89, 5539 (1967); Parker A. J., Alexander R., ibid., 96, 3313 (1968).
21. Kolthoff I. M., Thomas F. G., J. Phys. Chem., 69, 3049 (1965).
22. Andrews A. L., Bennetto H. P., Feakins D., Lawrence K. G., Tomkins R. P. T., J. Chem. Soc., 1968, 1486; see also 1966, 1211.
23. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr., Bhowmik S., J. Am. Chem. Soc., 90, 23 (1968).
24. Courtot-Coupez J., Madec C., Démézet M. L., Compt. Rend. Acad. Sci., 268, 1856 (1969).
25. Kolthoff I. M., Bruckenstein S., Chantooni M. K., Jr., J. Am. Chem. Soc., 83, 3927 (1961).
- 25a. MacFarlane A., Hartley H., Phil. Mag., 8, 425 (1932).

26. Coetzee J. F., McGuire D. K., Hedrick J. L., J. Phys. Chem., **67**, 1814 (1963).
27. McMasters D. L., Dunlap R. B., Knempel J., Kreider L. W., Shearer T. P., Anal. Chem., **39**, 103 (1967).
28. Jones J. L., Frische H. A., Jr., J. Electroanal. Chem., **12**, 334 (1966).
29. Brown G. H., Al-Urfali R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2113 (1958).
30. Kumar G. P., Pantoni D. A., J. Polar. Soc., **14**, 83 (1968).
31. Gutmann V., Schmid R., Monatsh., **100**, 2113 (1969).
32. Schroer H. P., Vlček A. A., Z. anorg. Chem., **334**, 205 (1964).
- 32a. Rusina A., Schroer H. P., Coll. Czech. Chem. Commun., **31**, 2600 (1966).
33. Gutmann V., Heiling G. P., Monatsh., **100**, 1423 (1969).
- 33a. Schneider H., Strehlow H., J. Electroanal. Chem., **12**, 530 (1966).
34. Courtot-Coupez J., Démézet M. L., Bull. Soc. Chim., **1969**, 1033.
35. For acid-base studies in unert solvents see M. Maclean Davies, Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents, National Bureau of Standards Monograph 105 (1968).
36. Maryott A. A., J. Res. Nat. Bur. Std., **38**, 527 (1947).
37. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr., J. Am. Chem. Soc., **85**, 426 (1963); **87**, 1004 (1965).
38. Bryant P. J. R., Wardrup H., J. Chem. Soc., **1969**, 895 (1957).
39. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr., J. Am. Chem. Soc., **87**, 4428 (1965).
40. Coetzee J. F., Padmanabhan G., J. Phys. Chem., **69**, 3193 (1965).
41. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr., Bhowmik S., Anal. Chem., **39**, 1627 (1967).
42. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr., *ibid.*, **39**, 1080 (1967).
43. Chantooni M. K., Jr., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **89**, 1582 (1967).
44. Chantooni M. K., Jr., Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **92**, 2236 (1970).
45. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr., J. Am. Chem. Soc., **89**, 2521 (1967).
46. Schneider H., Solute-Solvent Interaction (Coetzee J. F., Ritchie C. D., eds.), Ch. 5, Dekker, New York, 1969.
47. Strehlow H., Schneider H., J. Chim. Phys., **1969**, 118.
48. Ritchie C. D., *ref.* 6, chap. 4.
49. Garst J. F., *ref.* 46, chap. 8.
50. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Jr., J. Am. Chem. Soc., **90**, 3320 (1968).
51. Della Monica M., Lamanna U., Senatore L., J. Phys. Chem., **72**, 2124 (1968).
52. Prini R. F., Prue J. E., Trans. Faraday Soc., **62**, 1257 (1966).
53. Gutmann V., Record Chem. Progr., **30**, 169 (1969).
54. Beattie I. R., Jones P. J., Webster M., J. Chem. Soc. (A), **1969**, 218.
55. Gutmann V., New Pathways in Inorganic Chemistry, Cambridge University Press, 1968, pp. 65-87.
56. Hoytink G. J. *et al.*, Rec. Trav. Chim., **71**, 1089 (1952); **72**, 691, 903 (1953); **73**, 355, 895 (1954); **74**, 1525 (1955); **75**, 487 (1956); Trans. Faraday Soc., **55**, 324 (1959); Z. physik. Chem. N.F., **21**, 192 (1959); Chem. Weekbl., **56**, 54 (1960).
57. Kolthoff I. M., J. Polarogr. Soc., **10**, 22 (1964).
58. Maricle D. L., Hodgson W. G., Anal. Chem., **37**, 1562 (1965).
59. Peover M. W., Shite B. S., Chem. Commun., **1965**, 183.
60. Slough W., Chem. Commun., **1965**, 184.
61. Johnson E. L., Pool K. H., Hamm R. E., Anal. Chem., **38**, 183 (1966).
62. Goolsby A. D., Sawyer D. T., Anal. Chem., **40**, 83 (1968).
63. Parker A. J., Quart. Rev. (London), **163** (1962).
64. McClure I. E., Reddy T. B., Anal. Chem., **40**, 2064 (1968).
65. Ross J. W., Ion-Selective Electrodes, Special Publication 314, Nat. Bur. Std., 1969.
66. Marcus Y., Kertes A. S., Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York, 1969.